研 究

高クロム鑄鉄粉をプレミックスした新ロール材の開発

(その1) 炭化物のサイズ, 量, 分布等の調整*

納富 完至**, 古田 誠矢**, 河合 伸泰**

Kanji Notomi, Seiya Furuta and Nobuyasu Kawai: New Roll Steel Made of Gas Atomized Powder pre-mixed with High Chromium Iron Powder (1st report).—Control of Size, Quantity and Distribution of Carbides—

Our results show that by changing the size and the content of high chromium iron powder, carbides in roll steel can be easily controlled. It is well known that carbides as well as matrix play an important role in roll steel. A new P/M process, called "The Pre-mix Process", developed by KOBE STEEL, LTD., provides an easy way to control the properties of carbides such as size, content and morphology. In "The Pre-mix Process", high chromium iron powder is mixed with roll iron powder and then HIP'ed to a full density. During HIP'ing, high chromium iron powder changes into massive carbides whose size is almost the same as that of powder particles.

(Received August 25, 1982)

I 結 言

圧延ロールにおいて要求される特性には, 耐摩耗性, 靱性, 耐ファイアクラック性, 耐折損性等がある。これらの諸特性はロール材中の炭化物と密接に関係しており^{1,2)}, 従来溶製材においては, これら炭化物のサイズ, 量, 分布等を制御するために, 鍛造, 熱処理工程等で種々の研究がなされてきた。

今回著者らが開発した方法は, ロール鋼粉末と高クロム鑄鉄粉末を混合し, この混合粉末を原料粉末とする HIP 材において, 高クロム鑄鉄粉末全体が HIP 成形時に炭化物化するという現象に基づくものであり, 同法によれば, ロール材中の炭化物のサイズ, 量, 分布等を自由に制御できることが判明したので, 本報で報告する。

II 実 験 方 法

II-1 供試材の製造方法

本実験に使用した原料粉末は, 5 種類の高クロム鉄基粉末 (−28mesh) で, その化学組成を Table 1 に示す。Table 1 より明らかなように, 原料粉末 A~E の化学組成はそれぞれ, 冷延ロール用鋼, アダマイト鋼, チルド鑄鉄, 3%Cr 鑄鉄, 高クロム鑄鉄に相当している。

冷延ロール粉末 (0.8C-3.5Cr), アダマイト鋼粉末 (1.7C-1.2Cr), チルド鑄鉄粉末 (3C-1Cr) を母粉末とし, これに 3Cr 鑄鉄粉末 (3C-3Cr), または高クロム鑄鉄粉末 (3.5C-14Cr) をそれぞれ重量比で20%ずつ添加し, 乾

式Vミキサーにて混合して供試プレミックス粉末とした。混合条件を Table 2 に示す。このようにして調整した供試粉末および高クロム鑄鉄粉末 (E) を, 軟鋼製カプセル (内寸法30φ×60/mm) 内に充てんし, 1050°C で1時間の真空加熱脱気処理後密封した。つづいて, HIP 成形 (HIP 条件: 1000°C/100MPa/1hr) にて真密度の供試材を作製した。供試粉末材の製造工程を Fig. 1 に, また供試材の内訳およびその製造条件を Table 2 に示す。本実験で用いた供試材は, プレミックス粉末を原料粉末とする HIP 材 (プレミックス HIP 材) 5 種類と, 高クロム鑄鉄粉末を原料粉末とする HIP 材 (単独 HIP 材 E) それに比較用として準備した溶製アダマイト鋼 (F) の計7種類である。

これら7種類の供試材はすべて, 700°C×3hrFC の焼鈍熱処理を施した後, 以下の各種試験に供した。

Table 1 Compositions of the powders (w/o)

Code	Designation	C	Mn	Ni	Cr	Mo
A	0.8 C-3.5 Cr	0.78	0.41	0.02	3.43	0.42
B	1.7 C-1.2 Cr	1.68	0.85	1.20	1.20	0.30
C	3 C-1 Cr	3.06	0.55	3.98	1.02	0.30
D	3 C-3 Cr	3.35	0.50	0.50	3.08	0.30
E	3.5 C-14 Cr	3.50	0.50	0.50	14.1	0.30

* 昭和57年5月本協会春季大会にて発表, 昭和57年8月25日受理。

** (株)神戸製鋼所中央研究所, 〒651 神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

Table 2 Material and process parameter levels.

Code	Blending condition	Degassing
AD	(0.8C-3.5Cr)+20%(3C-3Cr)	1050°C/1 hr in Vac
AE	(0.8C-3.5Cr)+20%(3.5C-14Cr)	Hipping 1000°C deg/ 1 hr/100 MPa
BD	(1.7C-1.2Cr)+20%(3C-3Cr)	
BE	(1.7C-1.2Cr)+20%(3.5C-14Cr)	
CE	(3C-1Cr)+20%(3.5C-14Cr)	
E	(3.5C-14Cr)	Conventional steel
F	1.7C-0.9Mn-1Ni-1.2Cr-0.3Mo	

Fig. 1 Powder-metallurgy processing.

II-2 各種試験

① 組織観察

供試材において添加したクロム鋳鉄粉末の分布状態、母粉末部および添加粉末部のマイクロ組織を光学顕微鏡で観察した。

② 硬度測定

焼鈍熱処理 (700°C×3hrFC) または焼入れ焼もどし熱処理 (950°C×1hrAC→T°C×5hrFC) を施した試料について、母粉末部および添加粉末部のマイクロ硬さをマイクロビッカース硬度計にて測定した。マイクロビッカース硬度の測定に際しては、圧子の荷重は 300g 一定とし、10回繰返し測定して硬度を算出した。添加粉末部の硬度測定は 300μm 以上の添加粉末部に限定して実施した。全測定を通して、添加粉末部に印される圧痕の対角長は 50 μm 以下であった。なお、比較溶製アダムait材についても同様の手順にて硬度測定を行なった。

③ EPMA 観察

粉末材では、母粉末部および添加粉末部における C, Cr 濃度を、また比較溶製材では巨大セメントait部およびマトリックス部における C, Cr 濃度を EPMA にて測定した。なお全測定を通じて、測定感度は C: 500* (CPS), Cr: 50K** (CPS) 一定とした。

* 1秒間に発生する特性 X 線強度が 500 count の場合をフルスケールとして測定。

** 1秒間に発生する特性 X 線強度が 50×10³ count の場合をフルスケールとして測定。

④ X線解析

X線 (Cu-Kα₁) を用い、粉末材中の諸相の測定を行なった。

III 実験結果および考察

III-1 組織観察

Photo. 1, 2 にプレミックス HIP 材 (AD~CE) および比較溶製材 (F) のマイクロ組織を示す。プレミックス HIP 材では、上段に添加粉末の分布状態を、中段に母粉末部のマイクロ組織を、下段に添加粉末部のマイクロ組織を示す。なお比較溶製材 F では、上段に巨大炭化物の分布状態を、中段にマトリックスのマイクロ組織を、下段に巨大炭化物のマイクロ組織を示す。Photo. 1, 2 よりプレミックス HIP 材では母粉末中に添加粉末が均一に分布していること、すなわち高クロム鋳鉄粉末とロール鋼粉末が、乾式 V ミキサーにて簡単に均一に混合できることがわかる。以下では Fig. 2 に示す、C-Fe-Cr の 3 元素系平衡状態図⁹⁾を参考にしつつ、Photo. 1, 2 のマイクロ組織を考察する。

冷延ロール粉末 (0.8C-3.5Cr) に 3Cr 鋳鉄粉末 (3C-3Cr) を添加した HIP 材 (AD) では、添加粉末と母粉末のクロム濃度がほぼ等しいため、HIP 成形時に添加粉末部から母粉末部へ Carbon が拡散し均一化される。このため AD 材では母粉末部と添加粉末部の組織上の識別は困難である。この組織は α+(Fe, Cr)₃C より成り、セメントaitが微細均一に分布している。

冷延ロール粉末 (0.8C-3.5Cr) に高クロム鋳鉄粉末 (3.5C-14Cr) を添加した HIP 材 (AE), およびアダムait鋼粉末 (1.7C-1.2Cr) に 3Cr 鋳鉄粉末 (3C-3Cr) を添加した HIP 材 (BD) では、添加粉末のクロム含有量が母粉末のクロム含有量に比べて高いために、添加粉末の Carbon 含有量が高いにもかかわらず、AD 材に認められたような添加粉末部から母粉末部への Carbon の移動はほとんど起こらない。AE 材の添加粉末部のマイクロ組織は、Photo. 3 に示す単独 HIP 材 E のマイクロ組織とほとんど同じである。また BD 材の添加粉末部のマイクロ組織は炭化物面積率の非常に高い組織となっている。こ

Fig. 2 Diagram of the C-Fe-Cr system (at 700°C).

Photo. 1 Micrographs of specimens.

Photo. 2 Micrographs of specimens.

Photo. 3 Micrograph of specimen E.

のことより AE 材では HIP 成形時に母粉末部と添加粉末部の間で Carbon の移動はほとんどなく、他方 BD 材では逆に、母粉末部より添加粉末部へ Carbon が移動したと思われる。母粉末部の組織は AE 材、BD 材共に、 $\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ であり、セメンタイトが微細均一に分布しているのが認められる。また添加粉末部の組織は、AE 材では、 $\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C} + (\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ であり、BD 材では $\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ であると思われる。Photo. 1 下段右側の写真では炭化物が凝固時のデンドライト樹枝間 (Cr 富化部) に多量に析出しているのが認められる。

アダマイト鋼粉末 (1.7C-1.2Cr) またはチルド鋳鉄粉末 (3C-1Cr) に高クロム鋳鉄粉末 (3.5C-14Cr) を添加した HIP 材 (BE, CE) では、添加粉末部のクロム含有量が多いため HIP 成形時に母粉末部より Carbon を吸収し、その結果、添加粉末全体が巨大炭化物になっているように見える。この現象は Fig. 2 において矢印で示されよう。BE 材の母粉末部では Carbon 含有量が低下するために、BD 材の母粉末部で認められたセメンタイトの大半は消失してしまっている。Fig. 2 により母粉末部の組織は BE, CE 材共に $\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ であり、添加粉末部の組織は $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C} + \alpha$ であることが分かる。なお添加粉末部においては、 α 相が凝固時のデンドライト樹枝部 (Cr 含有量の少ないところ) に位置しているのが認められる。

F 材は従来溶製アダマイト材 (1.7C-1.2Cr) で、炭化物は塊状または棒状の巨大炭化物と球状の微細炭化物よ

り成りその組織は $\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ である。

III-2 硬度測定

焼鈍材における母粉末部および添加粉末部のマイクロ硬度測定結果を Fig. 3 に示す。添加粉末の種類が同じでも組み合わせられる母粉末の種類により、そのマイクロ硬度が大きく異なることがわかる。高クロム鋳鉄粉末を添加した場合の添加粉末部の硬度は母粉末が冷延ロール粉末 A の場合 (AE 材) には $MHV 450$ 程度であり、これは単独 HIP 材 E の硬度とほぼ等しい硬さである。ところが母粉末がアダマイト鋼粉末 B またはチルド鋳鉄粉末 C の場合 (BE, CE 材) には、 $MHV 1100$ 前後と非常に高い値を示し、これは溶製アダマイト鋼中の巨大セメンタイトの硬度 ($MHV 925$) よりも高い値である。

高クロム鋳鉄粉末 E を添加粉末とするプレミックス-HIP 材の焼もどし硬さを Fig. 4 に示す。白丸は母粉末部、黒丸は添加粉末部のマイクロビッカース硬度を表わす。母粉末部の硬さはいずれの試料でも焼もどし温度の上昇とともに低下し、 690°C 焼もどし後には $MHV 250 \sim 400$ 程度になっている。他方、添加粉末部 E の焼もどし硬度曲線は母粉末の種類により大きく異なっている。添加粉末部 E のマイクロ硬さは、母粉末が冷延ロール粉末 A の場合 (AE 材) には、焼もどし温度が上昇するに伴い低下し、 690°C 焼もどし後には、その硬さは $MHV 550$ となっている。ところが母粉末がアダマイト鋼粉 B、またはチルド鋳鉄粉 C の場合 (BE, CE 材) には、焼もどし温度が上昇してもその硬度はほとんど変化せず、 690°C 焼もどし後でも $MHV 1000$ 以上の硬度を有している。このことから、BE, CE 材では添加粉末が炭化物化したものと考えられる。

III-3 EPMA 観察

Fig. 5 には、単独 HIP 材 E と 2 種類のプレミックス HIP 材 AE, BE それに比較溶製アダマイト材 F の EPMA 測定データを示す。プレミックス HIP 材では、クロム濃度レベルにより、母粉末部と添加粉末部の識別

Fig. 3 Micro-hardness of specimens.

Fig. 4 Hardness of tempered alloy AE, BE, CE.

Fig. 5 Electron microprobe analysis.

が可能である。

冷延ロール粉末 (0.8C-3.5Cr) に高クロム 鋳鉄粉末 (3.5C-14Cr) を添加した HIP 材 AE では、添加粉末部の Cr, Carbon 濃度が単独 HIP 材 E の Cr, Carbon 濃度とほとんど変わらない。ところが、同高クロム 鋳鉄粉末 (3.5C-14Cr) をアダマイト鋼粉末 (1.7C-1.2Cr) に添加した HIP 材 BE においては、添加粉末部の Cr 濃度は単独 HIP 材 E の場合とほとんど変わらないものの、Carbon 濃度が大幅に増加しており、溶製アダマイト材 F における巨大セメンタイトの Carbon 濃度とほぼ同じレベルになっている。このことより BE 材中の添加粉末部はクロムを約14%含む巨大セメンタイトになっているといえる。

溶製アダマイト材 F における巨大セメンタイト中のクロム含有量を EPMA にて定量化したところ、約5%程度であった。セメンタイトの硬度は、セメンタイト中のクロム含有量が増すにつれて増大すると報告⁴⁾ されているが、Fig. 3 で示したプレミックス HIP 材 BE, CE 材中の添加粉末部の硬度が、比較溶製アダマイト材中の巨大セメンタイトの硬度よりも MHV 150 以上高かった理由は、クロム含有量の違いにあると考えられる。

III-4 X線解析

単独 HIP 材 E(3.5C-14Cr)のX線解析結果を Table 3

に示す。Table 3 より高クロム 鋳鉄粉末 HIP 材 E の組成が $\alpha + (\text{Fe, Cr})_3\text{C} + (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ であることがわかる。なお単独 HIP 材 E は、Fig. 2 の平衡状態図上ではその化学組成により A 点で示され、この状態図の示す組成もまた同様に、 $\alpha + (\text{Fe, Cr})_3\text{C} + (\text{Fe, Cr})_7\text{C}_3$ となっている。

高クロム 鋳鉄粉末 (3.5C-14Cr) を、アダマイト鋼粉末 (1.7C-1.2Cr) またはチルド 鋳鉄粉末 (3C-1Cr) に添加した HIP 材 BE, CE のX線解析結果を Table 4 に示す。Table 4 より、プレミックス HIP 材 BE, CE の

Table 3 X-ray analysis

E alloy (3.5 C-14 Cr)		
d(A)	I/I ₁	Phase
2.54	3	Fe ₃ C
2.27	6	Fe ₃ C
2.25	4	Fe ₃ C
2.11	9	Fe ₃ C, M ₇ C ₃
2.03	100	α , Fe ₃ C, M ₇ C ₃
1.80	3	M ₇ C ₃
1.44	9	α
1.17	16	α
1.16	3	M ₇ C ₃
1.01	5	α
$\alpha + (\text{Fe, Cr})_3\text{C} + (\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$		

Table 4 X-ray analysis

(1.7C-1.2Cr)+20%(3.5C-14Cr)			(3C-1Cr)+20%(3.5C-14Cr)		
d(A)	I/I ₁	Phase	d(A)	I/I ₁	Phase
2.37	4	Fe ₃ C	2.38	8	Fe ₃ C
2.25	3	Fe ₃ C	2.26	6	Fe ₃ C
2.11	5	Fe ₃ C	2.22	4	Fe ₃ C
2.06	6	Fe ₃ C	2.11	13	Fe ₃ C
2.03	100	α , Fe ₃ C	2.07	12	Fe ₃ C
1.98	4	Fe ₃ C	2.03	100	α , Fe ₃ C
1.87	3	Fe ₃ C	1.98	11	Fe ₃ C
1.85	3	Fe ₃ C	1.88	4	Fe ₃ C
1.76	3	Fe ₃ C	1.85	10	Fe ₃ C
1.59	2	Fe ₃ C	1.77	4	Fe ₃ C
1.44	9	α	1.69	4	Fe ₃ C
$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$			$\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$		

組成はいずれも $\alpha + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ であることが分かる。この結果からも、HIP 成形時に添加粉末部に生成した巨大炭化物の組成が $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ であると言える。

以上に述べた各種試験の諸結果を総合すると、高クロム鑄鉄粉末 (3.5C-14Cr) がプレミックス HIP 材 BE, CE 材中で巨大セメントタイトに成長する過程は、Fig. 2 の状態図を用いて以下の様に説明できる。平衡状態図上の A 点で示される添加粉末 (3.5C-14Cr) は、HIP 成形時に母粉末部より Carbon を吸収し、その組成が図中 A から B へ移動し、その結果巨大セメントタイトに成長したものである。

IV 結 言

高クロム鑄鉄粉末を添加することにより、ロール材中のセメントタイトのサイズ、量、分布等を自由に制御でき

ることが判明した。得られた結果をまとめると以下の3点になる。

(1) 高クロム鑄鉄粉末とロール材粉末は乾式Vミキサーにて、簡単に均一に混合できる。

(2) 高クロム鑄鉄粉末 (3.5C-14Cr) をアダマイト鋼粉末 (1.7C-1.2Cr) またはチルド鑄鉄粉末 (3C-1Cr) に添加した HIP 材では高クロム鑄鉄粉末全体が高炭素化し、炭化物化する。

(3) 高炭素化した高クロム鑄鉄粉末の組成がセメントタイトであることは、①組織観察 ②硬度測定 ③EPMA 観察 ④X線解析 等により確認された。

文 献

- 1) 河原：鉄と鋼，57 (1971)，761.
- 2) 白岩，松野，田頭：鉄と鋼，57 (1971)，823.
- 3) R. S. Jackson: J. Iron Steel Inst., 208 (1970)，163.
- 4) 佐藤，西沢，石原：日本金属学会誌，23 (1959)，403.

会 告

第3回電子材料研究討論会

——講演募集——

主 催：窯業協会

協 賛：粉体粉末冶金学会他7学協会

日 時：10月14日 (金)

会 場：東京大学工学部5号館 (東京都文京区本郷)

テーマ：エレクトロニク・セラミックスの基礎科学

講演時間：講演25分，討論10分 (講演申込数により時間を調整する場合があります。)

講演申込：官製はがきに、題目、発表者所属、氏名 (講演者に○印)、100字程度の概要、連絡者氏名、住所、電話番号を明記のうえ、下記宛お申し込み下さい。講演要旨は約1300字詰の所定の原稿用紙2枚に書いていただき、オフセット印刷いたします。

申込締切：7月9日 (土)

講演原稿締切：8月31日 (水)

申 込 先：〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学工学部 工業化学科 柳田研究室 宮山 勝
(電話(03)812-2111内線7198)